



TITLE:

溶液および界面の振動分光学：水の水素結合状態と水素結合エネルギーの相関

AUTHOR(S):

下赤, 卓史

CITATION:

下赤, 卓史. 溶液および界面の振動分光学：水の水素結合状態と水素結合エネルギーの相関. 京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 2013, 2012: 28-29

ISSUE DATE:

2013-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/173993>

RIGHT:

溶液および界面の振動分光学

Vibrational Spectroscopic Study of Solution and Surface Chemistry

—水の水素結合状態と水素結合エネルギーの相関—

京都大学化学研究所 分子環境解析化学領域 下赤卓史

背景と目的

我々は、水やアルコールの OH 伸縮振動 (ν_{OH}) バンドの解析に協同性を考慮するための概念として、二分子周りの水素結合パターンを導入した^{[1], [2]}. これは、D (水素供与体) A (水素受容体) まわりの水素結合パターンを、 $d_b a_D D A d_A a_A$ (d および a はそれぞれ DA に対する水素供与, 受容数) と表記して分類するものである. また, それぞれのパターンにおける DA 間の結合強度の指標として, 強度因子 $M_{\text{OH}} = -d_b + a_D + d_A - a_A$ を提案した. この方法によれば, 水の水素結合パターンは Free (DA 間に結合無し), 以降結合強度が弱い順に $M_{\text{OH}} = -2, -1, 0, 1, 2, 3, 4$ の 8 種類に分けられる. 水素結合パターンの $d_b a_D D A d_A a_A$ による表記の例を Fig. 1 に示す.

以前の研究で, 量子化学計算で得た ν_{OH} バンド位置と M_{OH} に相関があることがわかった. これは, M_{OH} が水素結合強度の直接的な指標であることを意味し, 水素結合エネルギーと相関があると期待される. 本研究では, 様々な M_{OH} をもつ水クラスタ群の量子化学計算を行い, それぞれの水素結合エネルギーの値から, 各 M_{OH} の水素結合エネルギーを classical least squares (CLS) 回帰法で求めた.

計算法

量子化学計算は, Gaussian 03 プログラムを用い, 密度汎関数法 (B3LYP/6-311++G**) で構造最適化および基準振動解析を行った. 気体中に存在が示唆されているクラスタ群と, 液体中に多く現れる水分子の配置^[3]を参考にしたクラスタ群について計算した. 各クラスタ (n 量体) と単量体の全エネルギー $E(n\text{-mer})$, $E(\text{monomer})$ を得たのち, それぞれのクラスタが水素結合形成により安定化したエネルギー E_{Hb} を (1) 式を用いて計算した.

$$E_{\text{Hb}} = n E(\text{monomer}) - E(n\text{-mer}) \quad (1)$$

E_{Hb} はクラスタ中の各水素結合エネルギーの総和であると仮定すると, M_{OH} に分類される水素結合の結合エネルギー ($\bar{E}(M_{\text{OH}})$) を定義することで, (2) 式が成り立つ.

$$E_{\text{Hb}} = \sum_{M_{\text{OH}}=-2}^4 m(M_{\text{OH}}) \bar{E}(M_{\text{OH}}) \quad (2)$$

ここで, $m(M_{\text{OH}})$ は, クラスタ中の M_{OH} に分類される水素結合の数である. (2) 式はすべてのクラスタについて成り立つ式であり, 以下のような行列とベクトルの式に拡張できる.

$$\mathbf{E}_{\text{Hb}} = \mathbf{m} \mathbf{E}_{\text{M}} + \mathbf{R} \quad (3)$$

この式は, (4) 式のように CLS 回帰計算を行うことで, 未知のベクトル \mathbf{E}_{M} を求めることができる.

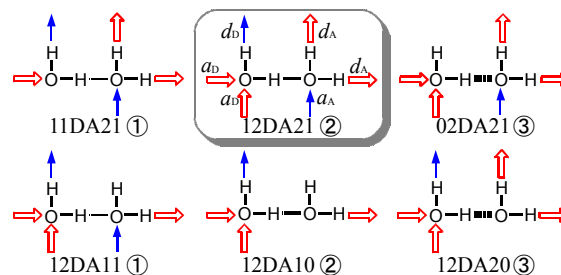


Fig. 1 Examples of the hydrogen-bonding patterns represented by $d_b a_D D A d_A a_A$. The number in circle corresponds to the M_{OH} value.

$$\mathbf{E}_M = (\mathbf{m}^T \mathbf{m})^{-1} \mathbf{m}^T \mathbf{E}_{Hb} \quad (4)$$

結果と考察

Fig. 2は、CLS回帰計算で得られた $\bar{E}(M_{OH})$ を M_{OH} に対してプロットした結果である。 M_{OH} の増加に伴い結合エネルギーが増加することが確かめられ、その増加は M_{OH} に対して線形的であることが分かった。

氷（氷I）中の水素結合エネルギーは28.0 [kJ mol⁻¹]であることが知られており^[4]、本研究で得られた $\bar{E}(2)$ に近い。氷は、水分子がいずれも4配位した水素結合ネットワークを形成している。つまり、氷中のすべての水素結合はDAの周りがすべて配位された $M_{OH} = 2$ に分類されるため、（Fig. 1参照）氷中の水素結合エネルギーが $\bar{E}(2)$ と近いことは妥当である。

Fig. 2には、メタノールについて行った計算結果を併せて示している。両者を比較すると、ほとんどの M_{OH} でメタノールの $\bar{E}(M_{OH})$ が高いことが分かったが、 M_{OH} の増加に伴う $\bar{E}(M_{OH})$ の増加は、水のほうが大きいことがわかった。ゆえに、水素結合の協同性は水のほうが高いことが明らかとなった。

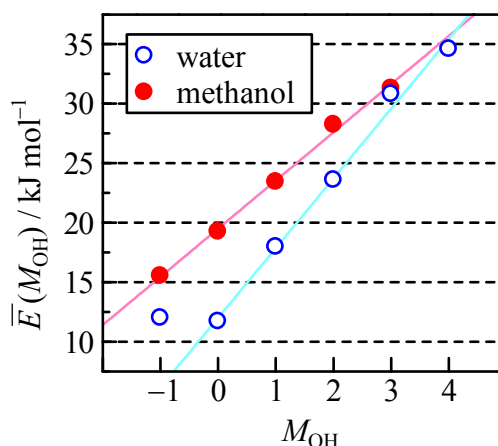


Fig. 2. Hydrogen-bonding energy of the pattern with M_{OH} for water and methanol clusters, $\bar{E}(M_{OH})$, plotted against the M_{OH} index.

文献

- [1] K. Ohno, M. Okimura, N. Akai, Y. Katsumoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 3005.
- [2] K. Ohno, T. Shimoaka, N. Akai, Y. Katsumoto, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 7342.
- [3] M. Matsumoto, A. Baba, I. Ohmine, *J. Chem. Phys.*, 2007, **127**, 134504.
- [4] D. Eisenberg and W. Kauzmann, *The Structure and Properties of Water*, Clarendon Press, Oxford, 1969.

参考論文

T. Shimoaka, T. Hasegawa, K. Ohno, and Y. Katsumoto, *J. Mol. Struct.* 2012, **1029**, 209.